



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/39727 (43) Date de publication internationale: 30 octobre 1997 (30.10.97)
--	--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00650 (22) Date de dépôt international: 11 avril 1997 (11.04.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/05252 25 avril 1996 (25.04.96) FR (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): RONDEAU, Christine [FR/FR]; 10 bis, rue de Verdun, F-78500 Sartrouville (FR). ZEMORI, Nicole [FR/FR]; 41, rue de l'Égalité, F-93260 Les Lilas (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).	(81) Etats désignés: AI, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>

(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATIN FIBRES WITH OXIDATION DYE PRECURSORS AND DIRECT POWDER DYES

(54) Titre: PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC DES PRECURSEURS DE COLORANTS D'OXYDATION ET DES COLORANTS DIRECTS EN POUDRE

(57) Abstract

A method for dyeing keratin fibres, particularly human keratin fibres, and more particularly hair, is disclosed. It is characterised by the fact that when it is used, an extemporaneous mixture is applied on the keratin fibres of a composition (A) containing one or more oxidation dye precursors and optionally one or more couplers, of a composition (B), in powder form, containing one or more direct dyes, preferably cationic, optionally dispersed in an organic pulverulent excipient and/or a mineral pulverulent excipient, and a composition (C) containing one or more oxidizing agents. The invention also features a ready-to-use composition of three components (A), (B), and (C) stored separately and mixed at the time of use to be applied on keratin fibres.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané: d'une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, d'une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, de préférence cationique, éventuellement dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et d'une composition (C) contenant au moins un agent oxydant. L'invention a également pour objet une composition prête à l'emploi à trois composants (A), (B) et (C), stockés de façon séparée et mélangés au moment de l'emploi, pour l'application sur les fibres kératiniques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC DES
PRECURSEURS DE COLORANTS D'OXYDATION ET DES COLORANTS
DIRECTS EN POUDRE

5

L'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané : d'une composition (A) contenant au moins 10 un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, d'une composition (B), en poudre, contenant au moins un colorant direct, et d'une composition (C) contenant au moins un agent oxydant.

15 L'utilisation de précurseurs de colorants d'oxydation est largement répandue dans le domaine de la coloration capillaire. Cette classe de colorants comprend des composés initialement peu ou pas colorés appelés couramment "bases d'oxydation", qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation 20 oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, appelés couramment "couleurs", et généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation.

25 La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "couleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

Pour varier encore les nuances obtenues et leur donner du reflet, il est bien 30 connu également, d'utiliser en association avec des précurseurs de colorants

d'oxydation et des coupleurs, des colorants directs, c'est-à-dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

Cependant l'utilisation classique, c'est-à-dire dans une même composition
5 tinctoriale, des précurseurs de colorants d'oxydation et des colorants directs, comme, en particulier la plupart des nitrés benzéniques, est limitée, par le fait que ces colorants directs sont particulièrement réactifs vis-à-vis des agents réducteurs qu'il faut ajouter généralement dans les compositions contenant des précurseurs de colorants d'oxydation pour empêcher l'oxydation prématuée
10 desdits précurseurs avant le moment choisi pour le développement de la coloration sur le cheveu, par exemple au cours du stockage.

Cette réactivité vis-à-vis des réducteurs se traduit par une perte progressive ou une modification du pouvoir tinctorial des colorants directs au cours du
15 stockage des compositions tinctoriales avant leur utilisation.

En outre, l'utilisation classique des colorants directs est limitée en concentration dans la composition pour des raisons de solubilité desdits colorants dans le support de teinture. Il en résulte que la puissance tinctoriale des compositions
20 obtenues est souvent limitée.

Pour pallier à ces inconvénients, la demanderesse a effectué de nombreuses recherches sur la question, et vient maintenant de découvrir, de manière surprenante, qu'il est possible d'utiliser des colorants directs à des
25 concentrations plus élevées que dans l'art antérieur, et d'obtenir des teintures puissantes, présentant en outre une bonne résistance vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries, et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes), en utilisant au moment de l'emploi, un
30 mélange extemporané de trois composants (A), (B), (C), préalablement conditionnés séparément, dans lesquels (A) contient le précurseur de colorant

d'oxydation et éventuellement le coupleur, (B) contient le colorant direct, en poudre, ou dispersé dans un excipient organique et/ou un excipient pulvérulent minéral sous forme de poudre, et (C), l'agent oxydant.

Cette invention permet également de mieux conserver le pouvoir tinctorial des
5 compositions.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de teinture des fibres
10 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané de trois compositions (A), (B), et (C) suivantes :

- une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture,
- une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, éventuellement dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et,
- 20 - une composition (C) contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

L'invention a également pour objet une composition, prête à l'emploi, à trois composants (A), (B) et (C), stockés de façon séparée et mélangés au moment
25 de l'emploi, pour l'application sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention concerne des dispositifs à plusieurs compartiments ou "kits", pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisés par le fait qu'ils comportent au moins trois compartiments, dont l'un d'eux renferme une
30 composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la

teinture, un deuxième une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, en poudre, ou dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et un troisième une composition (C) contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

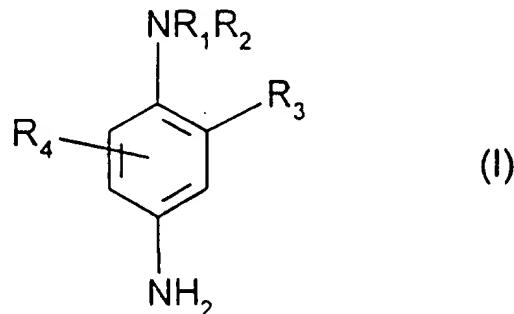
Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

10

Les précurseurs de colorants d'oxydation utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des ortho- ou paraphénylénediamines, des bis-phénylalkylénediamines, des ortho- ou paraaminophénols, ou encore des bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

20



dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou 25 alcooxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ,

R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1 - C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1 - C_4

5 ou hydroxyalcoxy en C_1 - C_4 ,

R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 .

Dans la formule (I) ci-dessus, et lorsque R_3 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_1 et R_2 représentent de préférence un atome d'hydrogène

10 et R_3 est de préférence identique à R_4 , et lorsque R_3 représente un atome d'halogène, alors R_1 , R_2 et R_4 représentent de préférence un atome d'hydrogène.

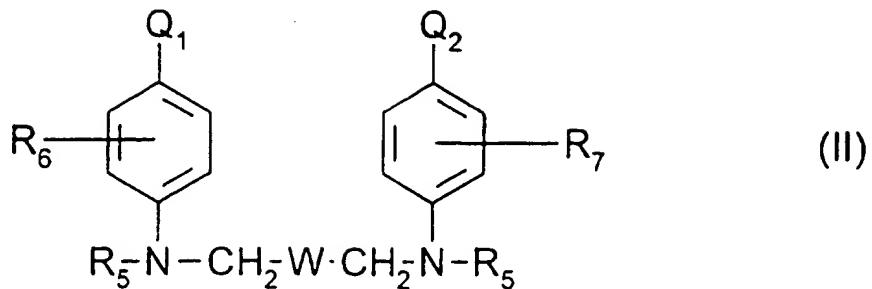
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus

15 particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthyloxy) paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl

20 paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-(β -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les

25 composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

Q₁ et Q₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR₈ dans lequel R₈ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

5 R₅ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₄ dont le reste amino peut être substitué,

R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

10 W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

-(CH₂)_n ; -(CH₂)_m-O-(CH₂)_m ; -(CH₂)_m-CHOH-(CH₂)_m et

-(CH₂)_m-N-(CH₂)_m ;
CH₃

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

15

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

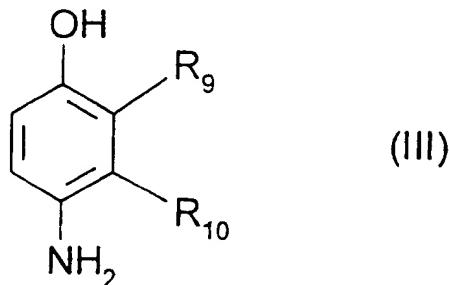
20 N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

5

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄.

15 R_{10} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R_9 ou R_{10} représente un atome d'hydrogène.

20

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 25 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthylaminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans le procédé de teinture selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels 10 d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB-1 026 978 et GB-1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE-2 359 399 ou japonais JP-88-169 571 et JP-91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition 20 avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet WO-94/08969 et WO-94/08970 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 25 3,4-diamino-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition (A), et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6% en poids environ.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est à dire des métaphénylénediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, et des coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les 5 dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 10 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le 1,3-bis-[(4-aminophényl) (2-hydroxyéthyl)-amino]-2-propanol, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 15 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H-3-méthyl pyrazole-5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 20 10 % en poids environ du poids total de la composition (A), et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les 25 bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

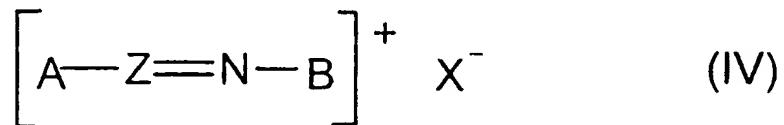
La composition (A) contient en outre et classiquement des agents réducteurs pour empêcher l'oxydation prématuée des précurseurs de colorants d'oxydation; lesdits réducteurs sont notamment et de manière connue, le 30 bisulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique et leurs sels. Ils sont présents dans une proportion allant d'environ 0,05 à 3 % en poids et de

préférence 0,1 à 1,5% en poids environ par rapport au poids total de la composition (A).

Les colorants directs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention 5 sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture directe, et notamment, des colorants nitrés benzéniques, comme les nitrophénylenediamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, aziniques, acridiniques et 10 xanthéniques, ou encore des colorants métallifères.

Cependant, selon l'invention, on préfère plus particulièrement utiliser des colorants directs cationiques.

15 Parmi ceux-ci, on peut citer avantageusement le chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtalényl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium (dénommé Basic Blue 99 dans le Color Index), ainsi que les colorants directs cationiques qui comportent un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison $-Z=N-$, dans laquelle Z 20 désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$, et notamment ceux répondant à la formule (IV) suivante :

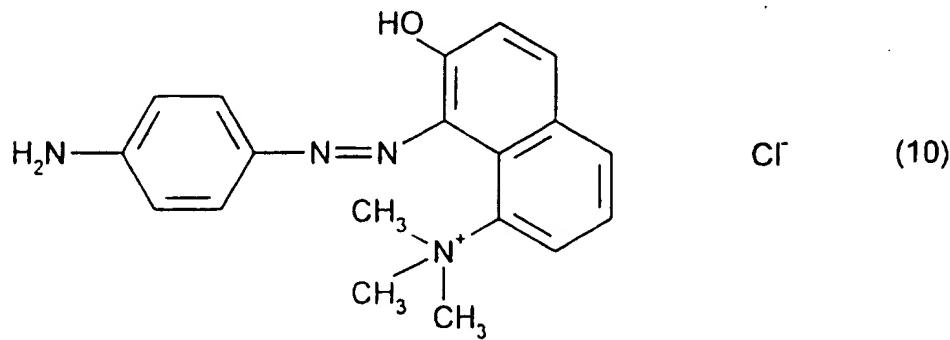


dans laquelle, Z désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$, A et B 25 désignent des groupements aromatiques benzéniques ou hétérocycliques éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs radicaux tels que $NR_{11}R_{12}$, ou OR_{11} , dans lesquels R_{11} et R_{12} , simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 , un radical hydroxyalkyle

en C₁-C₄, ou un radical phényle, X⁻ désigne un anion de préférence chlorure ou méthyl sulfate, la charge cationique étant portée par l'un des substituants du cycle A et/ou du cycle B.

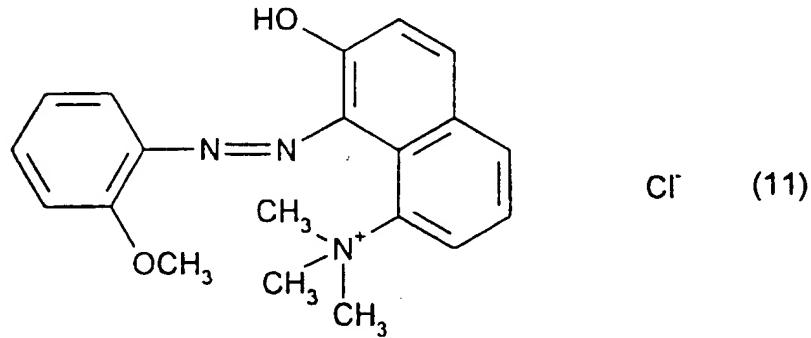
5 Ces composés de formule (IV) sont par exemple décrits et préparés dans les demandes de brevets internationales WO-95/01772 et WO-95/15144 de la société CIBA-GEIGY.

10 Parmi les composés de formule (IV), on peut par exemple citer les composés de formules (10) à (14) suivantes :



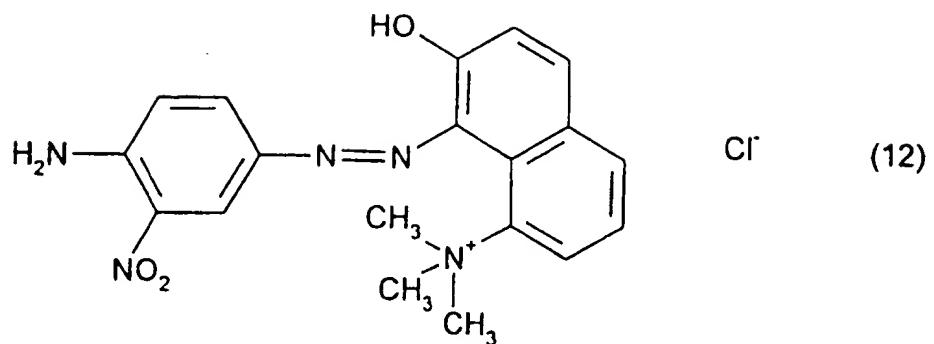
i.e. le chlorure de 4-amino-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

15

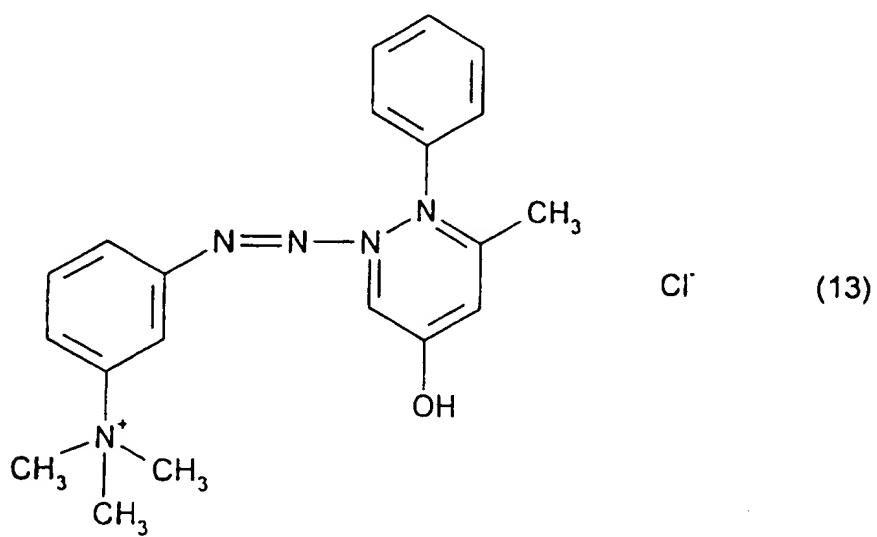


i.e. le chlorure de 2-méthoxy-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

20

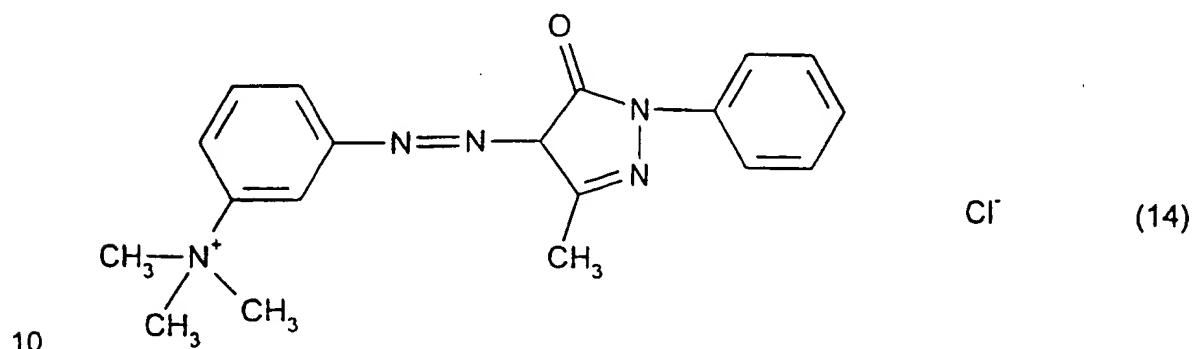


i.e. le chlorure de 4-amino-3-nitro-phenyl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène,



5

i.e. le chlorure de 3-triméthylammonio-phenyl-azo-N-phenyl-3-méthyl-5-hydroxy-pyridazine ;



10

i.e. le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)-azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.

Les colorants directs représentent de préférence 0,1 à 100 % en poids environ 5 du poids total de la composition (B) et plus avantageusement encore environ 1 à 50 % en poids.

Dans la composition (C), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, 10 les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

La composition oxydante (C) est avantageusement constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène dont le titre peut varier, plus particulièrement, 15 d'environ 5 à 40 volumes.

Le milieu des compositions (A) et éventuellement (C), approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, et plus 20 particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phénylethylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le 25 dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Les compositions (A) et (C) peuvent encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation,

nels que des tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwittérioniques ou leurs mélanges, des épaississants, et divers adjuvants usuels comme des séquestrants, des agents de conditionnement du cheveu, des conservateurs, des opacifiants, etc...

5

Dans la composition (B) en poudre, le colorant direct peut constituer à lui-seul toute la composition, ou être dispersé au sein d'un excipient, en poudre, de nature organique et/ou de nature minérale. Cette poudre présente de préférence une taille de particules inférieure à 350 µm.

- 10 L'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés ou non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois, ou les gommes végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).
- 15 L'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices.

Un excipient avantageusement préféré est constitué par de la sciure de bois.

- 20 La composition (B), en poudre, peut encore contenir des liants ou produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition.
Ces liants sont de préférence des huiles ou corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.
- 25 La composition (B), en poudre, peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...
- 30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés

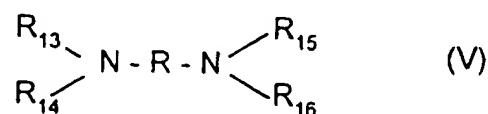
avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5 Les quantités relatives des compositions (A), (B) et (C), dans le procédé de teinture selon la présente invention, vont de préférence, et exprimées en parties en poids, d'environ 1 / 0,010 / 0,5, à 1 / 1 / 4 et encore plus préférentiellement de 1 / 0,05 / 0,5 à 1 / 0,5 / 2.

10 Le pH de la composition tinctoriale prête à l'emploi, à trois composants (A), (B) et (C), conforme à l'invention, qui est appliquée sur les fibres, est généralement compris entre 3 et 12. Il est de préférence compris entre les valeurs 8,5 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres

15 kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



25 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un
groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆,
identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle
en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide

orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer un mélange, réalisé extemporanément au moment de l'emploi à partir des trois composants (A), (B) et (C) décrits ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à le laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLESEXEMPLE 1

5	<u>Composition (A) :</u>	
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69 g M.A.
	- Acide oléique	3,0 g
10	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0 g
	- Laurylaminosuccinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A.	3,0 g M.A.
	- Alcool oléique	5,0 g
15	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
	- Propylèneglycol	3,5 g
	- Alcool éthylique	7,0 g
	- Monobutyléther de diéthylèneglycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
20	- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Paraphénylénediamine	0,35 g
	- 1,3-dihydroxybenzène	0,4 g
	- 3-amino phénol	0,03 g
25	- 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl	0,012 g
	- 1,3-bis-[(4-aminophényl)(2-hydroxyéthyl)-amino]-2-propanol, 4HCl	0,037 g
	- 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène	0,2 g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
	- Parfum, conservateur	q.s.
30	- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0 g
	- Eau déminéralisée	q.s.p. 100 g

Composition (B) :

	- Colorant direct cationique de formule (11), en poudre	20	g	
	- Huile de paraffine	3	g	
5	- Polymère cationique en poudre (Merquat 280 Dry de Calgon)	10	g	
	- Sciure de bois	q.s.p.	100	g

Composition (C) :

	- Peroxyde d'hydrogène à 20 volumes	100	g
--	-------------------------------------	-----	---

10

Au moment de l'emploi, on a mélangé 1 partie en poids de la composition (A) avec 0,1 partie en poids de la composition (B) et 1 partie en poids de la composition (C).

15 Le pH de la composition résultante était de 9,8.

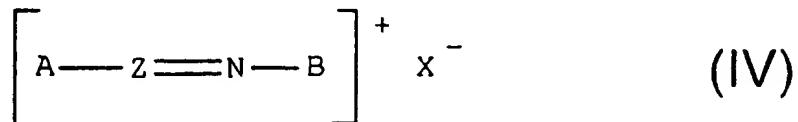
On a alors appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris naturels ou permanentés à 90% de blancs. Après 30 minutes de pose, rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été 20 teintes dans une nuance blond foncé rouge, ayant une résistance satisfaisante vis-à-vis des agents atmosphériques, de la transpiration, et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques, au moment de l'emploi, un mélange extemporané de 3 compositions (A), (B), et (C) suivantes :
 - une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture,
 - une composition (B), sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, éventuellement dispersé dans un excipient pulvérulent organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et,
 - une composition (C) contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.
- 15 2. Procédé de teinture selon la revendication 1, caractérisé par le fait que dans la composition (B) en poudre, le colorant direct est choisi parmi les colorants nitrés benzéniques, les nitropyridines, les colorants anthraquinoniques, les colorants mono- ou di-azoïques, aziniques, acridiniques et xanthéniques, ou encore les colorants métallifères.
- 20 3. Procédé de teinture selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans la composition (B) en poudre, le colorant direct est un colorant cationique.
- 25 4. Procédé de teinture selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le colorant est le chlorure de 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxy-8-imino-5-oxo-2-naphtalényl)-amino]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.
- 30 5. Procédé de teinture selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le colorant comporte un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et

une liaison $-Z=N-$, dans laquelle Z désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$.

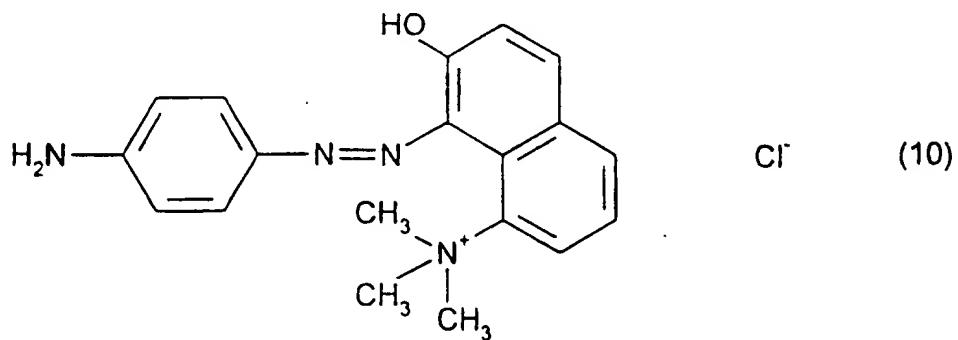
6. Procédé de teinture selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le
5 colorant est un composé de formule (IV) suivante :



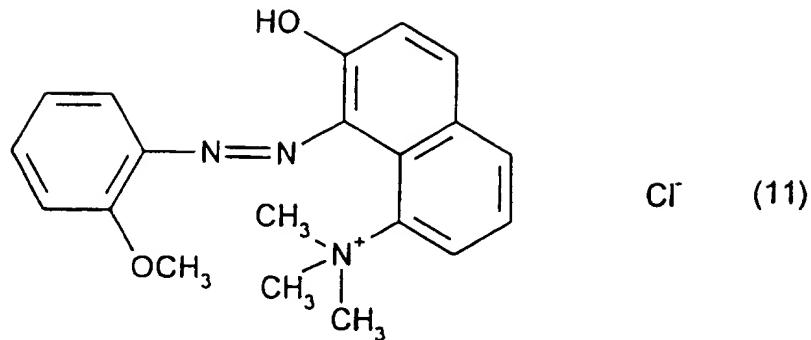
dans laquelle :

Z désigne un atome d'azote ou un radical $-CH-$, A et B désignent des
10 groupements aromatiques benzéniques ou hétérocycliques éventuellement
substitués, X désigne un anion, la charge cationique étant portée par l'un des
substituants du cycle A et/ou du cycle B.

7. Procédé de teinture selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le
15 colorant est un composé choisi parmi les formules (10) à (14) suivantes :

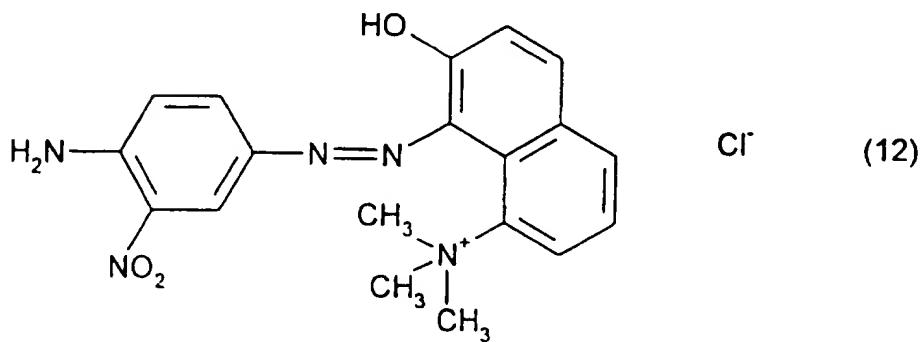


i.e. le chlorure de 4-amino-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène :



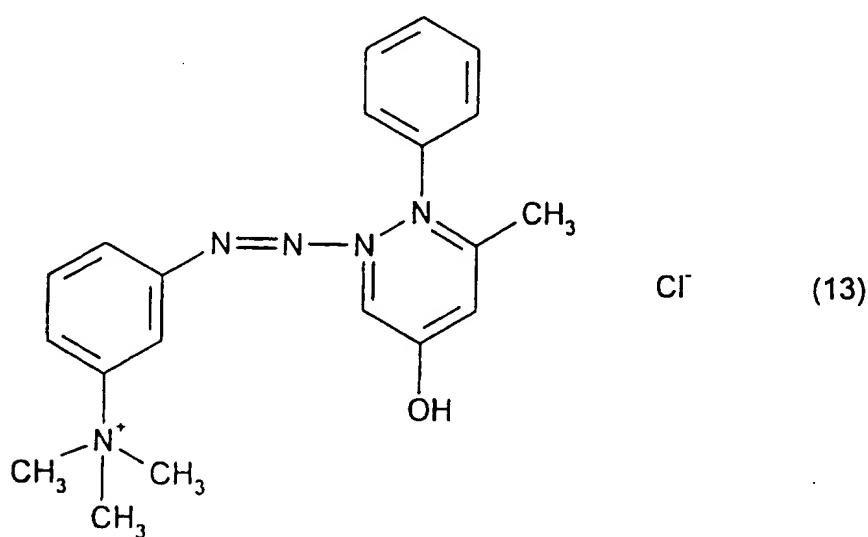
i.e. le chlorure de 2-méthoxy-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène ;

5

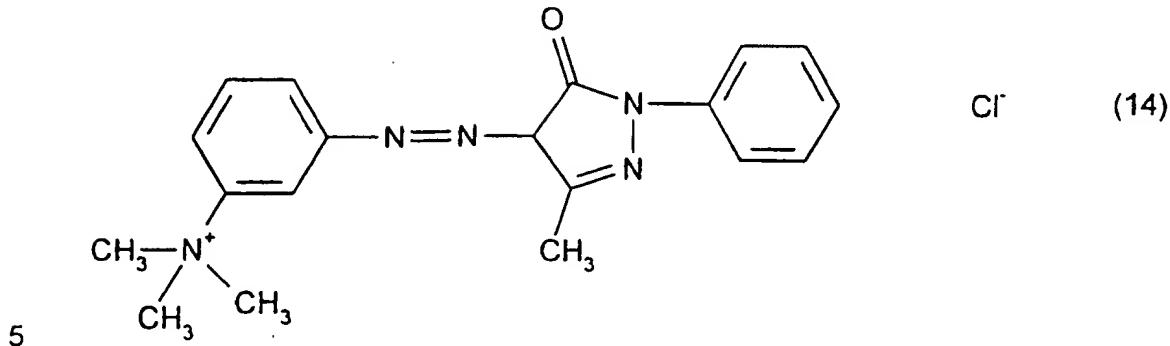


i.e. le chlorure de 4-amino-3-nitro-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène,

10



i.e. le chlorure de 3-triméthylammonio-phényl-azo-N-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-pyridazine,



i.e. le chlorure de 3-[(4,5-dihydro-3-méthyl-5-oxo-1-phényl-1H-pyrazol-4-yl)-azo]-N,N,N-triméthyl-benzénaminium.

10 8. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (B) en poudre, le colorant direct est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 100 % en poids du poids total de ladite composition.

15 9. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis parmi les ortho- ou paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un 20 acide.

10. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les précurseurs de colorants d'oxydation sont présents dans des concentrations allant de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

11. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les 5 métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

12. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les coupleurs 10 sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

13. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (A), les sels 15 d'addition avec un acide des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

14. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 20 précédentes, caractérisé par le fait que la composition (A) contient en outre au moins un agent réducteur.

15. Procédé de teinture selon revendication 14, caractérisé par le fait que dans la composition (A), l'agent réducteur est choisi parmi le bisulfite de 25 sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique et leurs sels, et est présent dans une concentration allant de 0,05 à 3 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

16. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 30 précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (C), l'agent

oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins et les persels.

17. Procédé de teinture selon la revendication 16, caractérisé par le fait que
5 l'agent oxydant est une solution de peroxyde d'hydrogène dont le titre varie de
5 à 40 volumes.

18. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications
10 précédentes, caractérisé par le fait que dans la composition (B) en poudre, le
colorant direct est dispersé dans un excipient pulvérulent de nature organique
et/ou dans un excipient pulvérulent de nature minérale.

19. Procédé de teinture selon la revendication 18, caractérisé par le fait que
l'excipient est constitué par de la sciure de bois.

15

20. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé par le fait que les quantités relatives des compositions
(A), (B) et (C), exprimées en parties en poids, varient de 1 / 0,010 / 0,5 à
1 / 1 / 4.

20

21. Composition, prête à l'emploi, à trois composants (A), (B) et (C), définis
par les revendications 1 à 20, stockés de façon séparée, et mélangés au
moment de l'emploi, pour l'application sur les fibres kératiniques.

25 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le pH
de ladite composition varie de 3 à 12.

23. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kits", pour la teinture des fibres
kératiniques, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins trois
30 compartiments, dont l'un d'eux renferme une composition (A) telle que définie
dans les revendications 1, 9 à 15 et 20, contenant au moins un précurseur de

colorant d'oxydation et éventuellement au moins un coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture, un deuxième une composition (B) telle que définie dans les revendications 1 à 8 et 18 à 20, sous forme de poudre, contenant au moins un colorant direct, en poudre, ou dispersé dans un excipient pulvérulent 5 organique et/ou un excipient pulvérulent minéral, et un troisième une composition (C) telle que définie dans les revendications 1, 16, 17 et 20, contenant au moins un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 093 867 A (L'OREAL) 8 September 1982 see page 1, line 22 - line 37 see page 9, line 11 see page 9, line 61 - page 10, line 15 ---	1,2,9, 14,15
A	DE 38 14 685 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 1 September 1988 * the whole document * ---	1,2
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 January 1995 cited in the application see page 2, line 4 - page 4, line 19 ---	1,3,5,6
A	GB 2 192 645 A (L'OREAL) 20 January 1988 see page 3, line 29 - line 43 ---	23 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 August 1997

21.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

McConnell, C

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 093 868 A (L'OREAL) 8 September 1982 -----	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2093867 A	08-09-82	LU 83177 A		10-09-82
		BE 892301 A		26-08-82
		CA 1180281 A		01-01-85
		CH 651202 A		13-09-85
		DE 3207036 A		16-09-82
		FR 2500749 A		03-09-82
		JP 1703519 C		14-10-92
		JP 3072604 B		19-11-91
		JP 57158717 A		30-09-82
		US 4602913 A		29-07-86
DE 3814685 A	01-09-88	FR 2630646 A		03-11-89
		GB 2217735 A,B		01-11-89
		JP 2049716 A		20-02-90
WO 9501772 A	19-01-95	AU 7344894 A		06-02-95
		CA 2142091 A		19-01-95
		CN 1111444 A		08-11-95
		EP 0658095 A		21-06-95
		JP 8501322 T		13-02-96
GB 2192645 A	20-01-88	LU 86521 A		02-02-88
		BE 1001000 A		06-06-89
		CA 1293452 A		24-12-91
		CH 672594 A		15-12-89
		DE 3723749 A		21-01-88
		FR 2601587 A		22-01-88
		JP 63033320 A		13-02-88
		US 4971596 A		20-11-90
GB 2093868 A	08-09-82	FR 2500748 A		03-09-82
		BE 892298 A		26-08-82
		CA 1179269 A		11-12-84
		CH 651470 A		30-09-85
		DE 3207037 A		16-09-82
		JP 57158716 A		30-09-82
		US 5447538 A		05-09-95

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 093 867 A (L'OREAL) 8 Septembre 1982 voir page 1, ligne 22 - ligne 37 voir page 9, ligne 11 voir page 9, ligne 61 - page 10, ligne 15 ---	1,2,9, 14,15
A	DE 38 14 685 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 1 Septembre 1988 * DOCUMENT EN ENTIER *---	1,2
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 Janvier 1995 cité dans la demande voir page 2, ligne 4 - page 4, ligne 19 ---	1,3,5,6
A	GB 2 192 645 A (L'OREAL) 20 Janvier 1988 voir page 3, ligne 29 - ligne 43 ---	23
		-/-

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 Août 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

McConnell, C

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 093 868 A (L'OREAL) 8 Septembre 1982 -----	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2093867 A	08-09-82	LU 83177 A BE 892301 A CA 1180281 A CH 651202 A DE 3207036 A FR 2500749 A JP 1703519 C JP 3072604 B JP 57158717 A US 4602913 A	10-09-82 26-08-82 01-01-85 13-09-85 16-09-82 03-09-82 14-10-92 19-11-91 30-09-82 29-07-86
DE 3814685 A	01-09-88	FR 2630646 A GB 2217735 A,B JP 2049716 A	03-11-89 01-11-89 20-02-90
WO 9501772 A	19-01-95	AU 7344894 A CA 2142091 A CN 1111444 A EP 0658095 A JP 8501322 T	06-02-95 19-01-95 08-11-95 21-06-95 13-02-96
GB 2192645 A	20-01-88	LU 86521 A BE 1001000 A CA 1293452 A CH 672594 A DE 3723749 A FR 2601587 A JP 63033320 A US 4971596 A	02-02-88 06-06-89 24-12-91 15-12-89 21-01-88 22-01-88 13-02-88 20-11-90
GB 2093868 A	08-09-82	FR 2500748 A BE 892298 A CA 1179269 A CH 651470 A DE 3207037 A JP 57158716 A US 5447538 A	03-09-82 26-08-82 11-12-84 30-09-85 16-09-82 30-09-82 05-09-95